

HŐMÉRSÉKLET HATÁSA A RÉZ-ALAPÚ FOTOKATALIZÁTOROK ELŐÁLLÍTÁSÁBAN ÉS HŐKEZELÉSÉBEN

Fodor Szilvia^{1,2}, Mucsi Kata¹, Pap Zsolt^{2,3}, Hernádi Klára¹, Lucian Baia^{3,4}

1. Department of Applied and Environmental Chemistry, University of Szeged, H-6720

Szeged, Rerrich Béla tér 1, Hungary

2. Institute of Environmental Science and Technology, University of Szeged, H-6720 Szeged,

Tisza Lajos körút 103, Hungary

3. Nanostructured Materials and Bio-Nano-Interfaces Center, Interdisciplinary Research
Institute on Bio-Nano-Sciences, Babes-Bolyai University, 400271 Cluj-Napoca, Romania

4. Faculty of Physics, Babeş-Bolyai University, RO-400084, Mihail Kogălniceanu 1, Cluj-
Napoca, Romania

e-mail: fod_szilvia@chem.u-szeged.hu

Abstract

Nanotechnology is a highly investigated research area, which includes photocatalysis applicable for water purification. This research area offers possible solutions to remove dangerous pollutants, such as pharmaceutical residues, or to create self-cleaning systems as well. The current issue in this scientific field is the efficient utilization of the visible light spectrum of the sunlight. Our main goal was to obtain copper-based photocatalysts, such as Cu_xO and Cu_xS (applying hydrothermal crystallization). Calcination was further used at different temperatures (400 - 600 °C) to increase the crystallinity and to induce changes in the morphology and structure of the materials. The samples were examined by X-ray diffraction for detection of crystal structure and Scanning electron microscopy for determination of the morphological properties. These materials can be used as photocatalysts in visible light.

Bevezetés

A nanotechnológia területének rohamos fejlődését a benne rejlő új lehetőségek adják, mint a heterogén fotokatalízis, amely lehetőséget nyújthat a félvezetők víz- és levegőtisztításban való alkalmazásában.

Az itt végbemenő folyamat során elengedhetetlen egy félvezető, amelynek a megfelelő hullámhosszon történő megvilágításával, kialakul egy elektron-lyuk páros, hiszen a gerjesztés során egy elektron a vegyértéksávból a vezetési sávba jut fel, maga után hagyva egy pozitív töltésű hibahelyet. A keletkezett elektron-lyuk pár hasznosulhat redox folyamatokban, amennyiben jelen van a rendszerben egy elektrondonor és egy elektron akceptor vegyület [1]. A reakció során a szerves szennyező elbomolhat oxidációval a katalizátor felületén, vagy a képződött reaktív gyökökkel.

A felhasználhatóságban mutatott számos pozitív tulajdonságának köszönhetően napjaink legkutatottabb és leggyakrabban alkalmazott félvezetője a heterogén fotokatalízisben a titán-dioxid. A TiO_2 jelenlétében végbemenő fotokatalitikus folyamatok nemcsak szerves szennyezők oxidációjára használhatók fel, hanem oxigénmentes körülmények között lehetőség nyílik vizes oldatokból történő hidrogén gáz fejlesztésére is. A fotokatalitikus hidrogénfejlesztés során a rekombinációs idő meghosszabbítására több módszert vizsgáltak, amelyek közül a kompozitkészítés az egyik legígéretesebb eredményekkel kecsegtető alternatíva. A félvezetőket kompozitokba viszik más félvezető oxidokkal (ZnO , WO_3) [2, 3], szén nanoanyagokkal [4] és számos kutatás folyik a nemesfém nanorészecskékkel való

hatékonyság növelési kísérletekről is. Ez utóbbi esetén a vezetési sávba feljutó elektron a katalizátor felületére leválasztott nemesfémre kerül át, ahol csapdázódik, majd hasznosul és így megnöveli az elektron-lyuk pár élettartamát a rekombináció visszaszorításával.

Munkánk során ennek a folyamatnak a fejlesztését tűztük ki célul, hiszen egy aktuális probléma a hatékonyság azon módon történő feljavítása, miszerint a napfény nem csak UV tartományát szeretnék felhasználni ezeken a folyamatokban. Erre a fejlesztésre lehetőségünk lehet a TiO_2 lecserélésével vagy kombinálásával egy olyan félvezetőre, mely a látható fény tartományban aktív. Ezt a megoldást szeretnénk megvalósítani munkánk során, mégpedig úgy, hogy a TiO_2 helyett különböző Cu-alapú vegyületeket próbálunk alkalmazni. A réz-alapú fotokatalizátorok optikai tulajdonságainak (kis tiltotsáv-szélesség) köszönhetően, a gerjesztési katalizátorok gerjesztési küszöbe látható fény tartományba esik, vagy kompozitok esetén eltolódhat ebbe az irányba [5].

Ezeknek a megvalósítását szem előtt tartva célunk volt Cu_xO és Cu_xS vegyületek előállítása, figyelemmel kísérve az anyagszerkezeti és morfológiai tulajdonságok befolyásolhatóságát. Ezeket a tulajdonságokat első megközelítésben a hőmérséklet befolyásolásával vizsgáltuk.

Kísérleti rész

1. Cu_xS katalizátorok előállítása

A szintézis első lépésében 0,5 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, 0,4 g $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ és 0,25 g PVP kimérését követően ezeket 40 mL etanolban, 30 perc folyamatos kevertetés mellett homogenizáljuk, majd autoklávban 6 órán keresztül hidrotermálisan kezeljük. A szakirodalmi adatokból kiindulva az előállítást több hőmérsékleten is elvégeztük (120°C , 140°C , 160°C és 180°C) és a továbbiakban vizsgáljuk a hőmérséklet befolyását az előállított minták kristályszerkezetére tekintve. Az előállítást követően háromszor vízzel, végül pedig etanollal mossuk, 10 perces centrifugálásos ciklusokban ($4000 \text{ fordulat} \cdot \text{perc}^{-1}$), majd szárítószekrényben szárítjuk.

2. Cu_xO katalizátorok előállítása

A szintézis első lépésében 60 mL (0,03 M) prekursor oldatban ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ vagy CuCl_2) megfelelő mennyiségű etilén-diamint oldunk fel (1,5 g vagy 3 g) a reakció edényben, majd 60°C -ra melegítjük fel és 10 percig várunk, folyamatos kevertetés mellett. Ez után 10 mL (3 M) NaOH oldatot csepegtetünk lassan az edénybe, majd innen számolva 8 perc elteltével 30 mL (0,33 M) glükóz oldatot csepegtetünk szintén lassan a reakcióhoz és 15 percig hagyjuk végbemenni a reakciót, tartva a 60°C -os hőmérsékletet és a kevertetést. Az előállítást követően háromszor vízzel, végül pedig acetonnal mossuk, 10 perces centrifugálásos ciklusokban ($4000 \text{ fordulat} \cdot \text{perc}^{-1}$), majd szárítószekrényben szárítjuk.

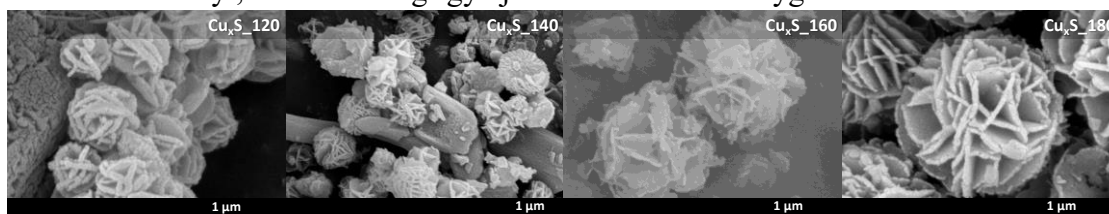
1. táblázat: A Cu_xO vegyületek előállításának kísérleti körülményei

| Cu_2O_1 | Cu_2O_2 | Cu_2O_3 |
|---|---|--------------------------------|
| 60 mL $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ (0,03 M) | 60 mL $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ (0,03 M) | 60 mL CuCl_2 (0,03 M) |
| 1,5 g EDTA | 3 g EDTA | 1,5 g EDTA |
| 10 mL NaOH (3 M) | 10 mL NaOH (3 M) | 10 mL NaOH (3 M) |
| 30 mL glükóz (0,33 M) | 30 mL glükóz (0,33 M) | 30 mL glükóz (0,33 M) |

Eredmények

1. Hőmérséklet hatása az előállítási módszerek során:

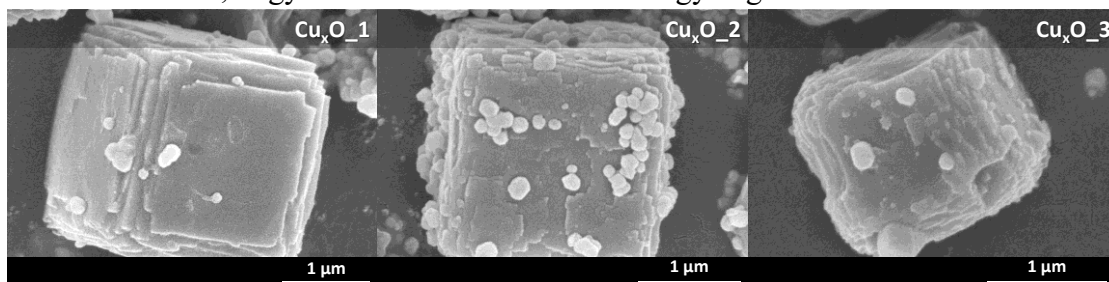
Az előállított félvezetőket elsőként pásztázó elektronmikroszkópiás módszerrel (SEM) vizsgáltuk, hogy felderítsük az előállítási módszer alakszelektivitási eredményességét és az elért mérettartományt, valamint megfigyeljük a kialakult kristálygeometriákat.



1. ábra: Az előállított Cu_xS félvezetőkről készült SEM felvételek

Ahogy azt az 1. ábrán megfigyelhetjük a Cu_xS vegyületek előállítása során végzett hőmérséklet módosítás hatással volt a kapott termék morfológiai tulajdonságaira. A hőmérséklet növelésével a két alacsonyabb hőmérsékleten előállított mintában olyan ismeretlen komponens keletkezését tapasztaltuk, amelyek minőségét további EDS mérések során kiderítettük: réz-hidroxikloridról van szó. Az elsőre ismeretlen fázis mellett megjelenő mikrocillagok minden mintában megfigyelhetők voltak, de a magasabb hőmérsékleteken előállított mintákban csak ez a fázis volt a jellemző. Mindemellett a részecskeméret a hőmérséklet növelésével megnőtt (0,77 - 1,48 nm).

A Cu_xO esetében a pásztázó elektronmikroszkópiás felvételek megmutatták, ahogy az a 2. ábrán is látható, hogy mikrokockák kialakulása megy végbe az előállítás során.

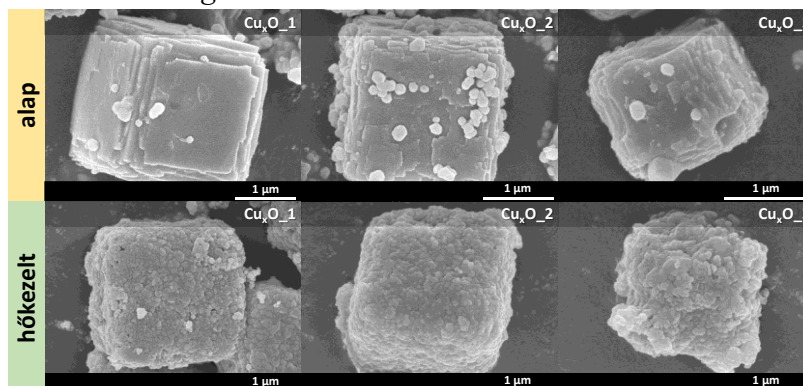


2. ábra: Az előállított Cu_xO félvezetőkről készült SEM felvételek

Megfigyelhető, hogy a kísérleti körülményektől függően sikerült előállítani szabályosabb szerkezetű mikrokockát is, melynek a szélső részén lapok figyelhetők meg a Cu_xO_1 mintáról készült felvételen. A Cu_xO_2 mintán megjelennek kisebb méretű részecskék, melyek Cu kiválását jelenthetik, a harmadik kísérleti körülmények mellett végzett módszer

esetén pedig azt figyelhetjük meg, hogy a Cu_xO_3 mintában a mikrokockák szélei nem annyira szabályosak ebben az esetben.

2. Hőmérséklet hatása az utólagos hőkezelés során:



3. ábra: Az előállított Cu_xO félvezetőről és azok 500 °C-on hőkezelt megfelelőiről készült SEM felvételek

Az előállított félvezetőket a reprodukálási kísérleteket követően hőkezelésnek vetettük alá, mely során szintén vizsgáltuk a hőmérséklet módosításának a hatását. A végzett kísérleteket tehát több hőmérsékleten végezzük el: 400 °C-on, 500 °C-on és 600 °C-on is hőkezeltünk mintákat. Az eredmények azt mutatják, hogy ezekben az esetekben is számít az alkalmazott hőmérséklet, bár lényegesen kisebb mértékben, mint az előállítási folyamat során.

A **3. ábrán** megfigyelhetjük, hogy a szerkezetmódosulás a kristályszerkezet morfológiai megváltozásában nem mutatkozik meg, de ennél látványosabb viszont a hőkezelés részecskeméretre gyakorolt hatása. A felvételeken ugyanis azt láthatjuk, hogy a kockát felépítő lapok átalakulnak szemcsés szerkezetűvé és az azelőtt jól behatárolható élek ennek köszönhetően lemorzsolódnak. Ez a későbbiekben, a részecskeméret csökkentésének köszönhetően, lehetséges, hogy az aktivitás növelését fogja eredményezni.

Következtetések

A kutatás eredményességét első sorban az adja, hogy sikeresen elő tudtunk állítani réz-alapú, monodiszperz és izomorf rendszereket: Cu_xO esetén mikrokockákat, Cu_xS esetén pedig mikrocillagokat. Ezeknek az előállított szerkezeteknek a kristályfázisait, vagy a morfológiai sajátosságait is sikerült módosítani a hőmérséklet módosításának hatására. Ezt követően a minták kalcinálásakor (400-600 °C) is tapasztaltunk eltréseket a kapott félvezetők között. A következő lépésben ezeknek a változásoknak a hatását szeretnénk vizsgálni, fotokatalitikus folyamatokban.

Köszönetnyilvánítás

A kutatás anyagi és személyi támogatásáért köszönet illeti a GINOP-2.3.2-15-2016-00013 pályázatot. Fodor Szilvia köszönetet mond a Balassi Intézet Kutatói Programban és a Makovecz Hallgatói Ösztöndíj Programban való támogatásért. Pap Zsolt köszönetet mond a Magyar Tudományos Akadémia Prémium Posztdoktori Pályázatának az anyagi támogatásért.

Referenciák

- [1] A. Karci, Chemosphere 99 (2014) 1-18.
- [2] I. Székely, G. Kovács, L. Baia, V. Danciu, Zs. Pap, Materials 9 (2016) 258.
- [3] K. Vajda, K. Saszet, Zs. Kedves, Zs. Kása, V. Danciu, L. Baia, K. Magyar, K. Hernádi, G. Kovács, Zs. Pap, Ceram. Int. 42 (2016) 3077–3087.
- [4] B. Réti, Z. Major, D. Szarka, T. Boldizsár, E. Horváth, A. Magrez, L. Forró, A. Dombi, K. Hernádi, J. Mol. Catal. A: Chem. 414 (2016) 140–147.
- [5] W. Siripala, A. Ivanovskaya, T. F. Jaramillo, S.-H. Baeck, E. W. McFarland, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 3 (2003) 229–237.